

# **PROCESS FOR THE PREPARATION OF POLYISOBUTENYL-SUBSTITUTED TETRAETHYLENEPENTAMINE**

**Patent number:** DE2125039

**Publication date:** 1971-12-02

**Inventor:**

**Applicant:** SHELL INT RESEARCH

**Classification:**

**- International:** *C07C209/08; C08F8/32; C10L1/2383; C10M133/54;  
C07C209/00; C08F8/00; C10L1/10; C10M133/00;  
(IPC1-7): C08F27/08*

**- european:** C07C209/08; C08F8/32; C10L1/22P10D; C10M133/54

**Application number:** DE19712125039 19710519

**Priority number(s):** NL19700007392 19700521

**Also published as:**



US3751475 (A1)

NL7007392 (A)

GB1347320 (A)

FR2090188 (A1)

ES391351 (A)

more >>

**Report a data error here**

Abstract not available for DE2125039

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 2125039 C2

⑤① Int. Cl. 3:  
C 08 F 6/16

② Aktenzeichen: P 21 25 039.5-44  
③ Anmeldetag: 19. 5. 71  
④ Offenlegungstag: 2. 12. 71  
⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 15. 11. 84

DE 2125039 C2

innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ②③ ③①  
21.05.70 NL 7007392

⑦② Patentinhaber:  
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,  
Den Haag, NL

⑦④ Vertreter:  
Jung, E., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Schirdewahn, J.,  
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:  
Voort, Henricus Georgius Peter van der; Jong,  
Willem Petrus de, Amsterdam, NL

⑤② Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 15 20 880  
US 34 38 757

⑤② Verfahren zur Reinigung von Polyaminen

DE 2125039 C2

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung von Polyaminen, hergestellt durch Umsetzung eines halogenhaltigen Kohlenwasserstoffs mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 600 bis 2500 mit einem Polyamin und gegebenenfalls gewaschen mit Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wasserfreie Lösung des Polyamins in einem üblichen Lösungsmittel, das eine schlechte oder keine Mischbarkeit mit Methanol und/oder Äthanol aufweist, herstellt und mit einem Extraktionsmittel extrahiert, ebenfalls aus der extrahierten Flüssigkeit auf übliche Weise isoliert.
  2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyamin reinigt, das durch Umsetzung eines halogenhaltigen Kohlenwasserstoffs mit einem Polyamin in Gegenwart einer basischen Verbindung, welche kein Amin ist, vorzugsweise einer Alkaliverbindung, insbesondere von Natrium- oder Kaliumcarbonat, erhalten worden ist.
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyamin reinigt, das durch Umsetzung von im Durchschnitt mindestens 2 Mol, vorzugsweise 2,5 bis 4 Mol, des halogenhaltigen Kohlenwasserstoffs pro Mol Polyamin erhalten worden ist.
  4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Extraktionsmittel verwendet, das höchstens 1 Gewichtsprozent Wasser enthält.
  5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Extraktionsmittel wasserfreies Methanol verwendet.
- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Polyaminen, hergestellt durch Umsetzung eines halogenhaltigen Kohlenwasserstoffs mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 600 bis 2500 mit einem Polyamin.
- Derartige Amine eignen sich sehr gut als Detergents in Schmierölen bzw. in Kraft- oder Brennstoffen für Motoren und Turbinen.
- Zur vollen Entfaltung der Detergentwirkung ist es jedoch erforderlich, herstellungsbedingte hochpolare Verunreinigungen aus den Polyaminen zu entfernen. Bisher wurde für diesen Zweck eine Waschbehandlung mit wässrigen Medien angewendet.
- Hierdurch werden die Moleküle mit dem höchsten Polaritätsgrad, die die Detergent-Wirkung der Polyamine in Schmierstoffen oder Kraft- bzw. Brennstoffen ungünstig beeinflussen, vom Reaktionsgemisch abgetrennt. Auf diese Weise werden Produkte mit sehr guten Eigenschaften erhalten, d. h. bei ihrer Verwendung als Zusatzstoffe in Schmierstoffen oder Kraft- bzw. Brennstoffen besitzen diese Produkte eine sehr gute Eignung zum Sauberhalten der betreffenden Motorteile.
- So wird in der US-PS 34 38 757 eine Arbeitsweise beschrieben, gemäß welcher die mit einem homogenen Gemisch aus Hexan und absolutem Äthanol verdünnte Reaktionsmischung mit einem Drittel ihres Volumens mit einer wässrigen Lösung versetzt wird, die 10 Gewichtsprozent  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthält (vergl. Beispiel 4).
- In der DE-OS 15 20 880 ist vorgesehen, die Toluollösung von Aminen nach einer zweistufigen Waschbehandlung (chlorfrei und anschließend Auswaschen bis zur neutralen Reaktion) in Methanol einzugießen und das dabei ausfallende Amin nach nochmaliger Methanolwäsche zu trocknen. Abgesehen davon, daß sich eine solche Fällungsbehandlung nicht für hochviskose Polyamine eignet, besteht auch die Gefahr, daß dabei störende Komponenten mitgerissen werden.
- Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein hochwirksames Reinigungsverfahren zur Verfügung zu stellen, so daß als Endprodukte Polyamine mit noch besseren Detergenteigenschaften erhalten werden.
- Das erfindungsgemäße Verfahren weist die Merkmale der Patentansprüche auf. Es handelt sich um eine Flüssig-Flüssig-Extraktion, bei der die Polyamine in der zu extrahierenden Flüssigkeit verbleiben und nur die Verunreinigungen in das Extraktionsmittel übergehen.
- Die zu reinigenden Polyamine leiten sich von gesättigten oder ungesättigten halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen ab, z. B. von halogenhaltigen Olefinpolymeren und -copolymeren, wie halogenierten Homo- und Copolymeren von  $\text{C}_2$ - $\alpha$ -Olefinen, z. B. Polyäthylen, Polypropylen oder Polybuten oder Äthylen/Propylen-Copolymeren. Bevorzugt werden halogenierte Polymere von Isobuten.
- Als Zusatzstoffe für Schmierstoffe und Kraft- bzw. Brennstoffe sehr gut geeignete Polyamine werden vorzugsweise aus halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 800 bis 2000 erhalten.
- Als Polyamin Komponente der erfindungsgemäß zu reinigenden Polyamine eignen sich zum Beispiel aliphatische Polyamine, d. h. aliphatische Amine mit mindestens zwei basischen Stickstoffatomen. Diese Stickstoffatome können einen, zwei oder drei aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit jeweils weniger als 45, vorzugsweise jeweils weniger als 10 C-Atomen, tragen. Spezielle Beispiele für sehr gut geeignete Amine sind Äthylen-1,2-diamin, Propylen-1,2-diamin, Propylen-1,3-diamin, die Butylendiamine und die Monoalkyl-, Dialkyl- und Trialkyl-derivate dieser Amine, z. B. N,N-Dimethylpropylen-1,3-diamin.
- Auch cyclische Polyamine sind geeignet. Bevorzugt werden Polyalkylenpolyamine, deren Alkylreste höchstens 4 C-Atome aufweisen, wie die Polyäthylenpolyamine und Polypropylenpolyamine. Besonders bevorzugt sind die Polyäthylendiamine, wie Diäthylentetramin, Triäthylentetramin und speziell Tetraäthylpentamin. Gemische von Polyalkylenpolyaminen sind ebenfalls sehr gut verwendbar.
- Die Umsetzung des halogenhaltigen Kohlenwasserstoffs mit dem Polyamin kann zweckmäßig bei Temperatur-

ren von 20 bis 200°C durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Reaktion in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel vorgenommen, z. B. in einem Kohlenwasserstoff, wie Benzol, Toluol, Xylol, Hexan oder Heptan, oder in Kohlenwasserstoffgemischen, wie Mineralölfractionen, z. B. Benzin.

Nachdem die Umsetzung des Polyamins mit dem halogenhaltigen Kohlenwasserstoff beendet ist, kann man das Reaktionsgemisch sofort mit der Methanol und/oder Äthanol und höchstens 10 Gewichtsprozent Wasser enthaltenden Flüssigkeit extrahieren. Gegebenenfalls wird das Reaktionsgemisch jedoch vor dieser Extraktion auf bekannte Weise mit Wasser oder einer wäßrigen Flüssigkeit extrahiert. Auf diese Weise werden hochpolare Substanzen, insbesondere nicht-umgewandelte Polyamine und etwa zugesetzte basische Substanzen, wie Kalium- oder Natriumcarbonat, sowie aus dem in Freiheit gesetzten Chlorwasserstoff und gegebenenfalls zugesetzten basischen Verbindungen gebildete Salze, wie Kalium- oder Natriumchlorid, entfernt.

Als wäßrige Flüssigkeiten eignen sich sehr gut Gemische von Wasser mit niederen Alkoholen, wie Methanol, Äthanol, Propanol oder Isopropanol. Besonders gut geeignet sind Gemische, die einen Wassergehalt von etwa 40 bis 60 Gewichtsprozent aufweisen.

Die Methanol und/oder Äthanol sowie höchstens 10 Gewichtsprozent Wasser enthaltende, erfindungsgemäß zur Extraktion verwendete Flüssigkeit enthält vorzugsweise höchstens 1 Gewichtsprozent Wasser. Außer Methanol, Äthanol und Wasser kann diese Flüssigkeit auch andere Verbindungen enthalten. Diese zusätzlichen Verbindungen sind vorzugsweise nicht-polar, wobei Kohlenwasserstoffe eine sehr gute Eignung besitzen. Während der Extraktionsstufe gehen diese Kohlenwasserstoffe häufig in die zu extrahierende Phase über. Für die erfindungsgemäße Extraktion werden Flüssigkeiten bevorzugt, welche ausschließlich aus Methanol und/oder Äthanol sowie gegebenenfalls der oben angegebenen Menge an Wasser bestehen. Insbesondere wird wasserfreies Methanol oder Äthanol eingesetzt, speziell wasserfreies Methanol, da dieses im allgemeinen etwas leichter beschaffbar ist.

Das zu extrahierende Gemisch wird in einem Lösungsmittel gelöst, welches eine schlechte oder gar keine Mischbarkeit mit Methanol und Äthanol aufweist. Als Lösungsmittel geeignet sind z. B. Kohlenwasserstoffe, wie aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, Toluol oder Xylol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Hexan, Heptan, Octan, Isooctan oder Cyclohexan, Gemische von aliphatischen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. ein Gemisch aus Toluol und Hexan, sowie Ölfractionen, z. B. Benzine, Kerosine, leichte und schwere Öle, wie Spindelöl, leichtes oder schweres Maschinenöl, oder das unter der Bezeichnung »Brightstock« bekannte Rückstandsl. Natürlich muß das Gemisch, welches mit der Methanol und/oder Äthanol und höchstens 10 Gewichtsprozent Wasser enthaltenden Flüssigkeit extrahiert werden soll, wasserfrei sein. Wenn das zu extrahierende Gemisch aus einer allfälligen Vorbehandlung eine gewisse Wassermenge enthält, muß dieses Wasser auf beliebige Art entfernt werden, beispielsweise durch Destillation oder Extraktion mit nahezu wasserfreiem Methanol, Äthanol oder einer anderen, gut mit Wasser mischbaren Flüssigkeit.

Die Extraktion mit der Methanol und/oder Äthanol und höchstens 10 Gewichtsprozent Wasser enthaltenden Flüssigkeit wird gegebenenfalls ein- oder mehrmals wiederholt. Man kann die Extraktion auch kontinuierlich, beispielsweise im Gegenstrom, durchführen. Die vorgenannte Extraktion kann innerhalb eines breiten Temperaturbereichs, z. B. bei Temperaturen von 0 bis 60°C vorgenommen werden. Vorzugsweise wird die Extraktion bei Temperaturen von 15 bis 35°C, d. h., bei oder etwa bei Raumtemperatur, durchgeführt. Die Extraktion kann in einem breiten Druckbereich vorgenommen werden. Aus technischen und wirtschaftlichen Gründen wird jedoch vorzugsweise bei Atmosphärendruck gearbeitet.

Die nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten Polyamine stellen hochviskose Flüssigkeiten dar. Zur Erleichterung ihrer Handhabung, des Transports und des Abfüllens werden die Polyamine vorzugsweise in einem Lösungsmittel gelöst, wobei Konzentrate erhalten werden. Für diesen Zweck sehr gut geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, wie Mineralölfractionen, z. B. Benzin, Kerosin, Gasöl, Spindelöl, leichtes oder schweres Maschinenöl oder »Brightstock«, sowie Gemische von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen oder synthetische Öle.

Die Wahl des Lösungsmittels hängt auch von der Flüssigkeit ab, welcher das Polyamin schließlich einverleibt wird. Wenn das Polyamin einem Schmieröl zugesetzt wird, wird als Lösungsmittel im allgemeinen eine Schmierölfraction, wie ein Spindelöl, verwendet. In diesem Fall sind auch synthetische Öle sehr gut geeignet. Wenn die erfindungsgemäß gereinigten Polyamine leichten Kraft- oder Brennstoffen zugesetzt werden sollen, ist es im allgemeinen vorteilhaft, ein Lösungsmittel für die Konzentratkomponenten mit einem Siedebereich zu verwenden, welcher jenem des Kraft- oder Brennstoffs weitgehend entspricht. Wenn das Polyamin als Zusatzstoff für Benzin verwendet wird, eignet sich somit als Lösungsmittel sehr gut ein Gemisch aus Benzol oder Toluol mit Butanol. Die Einverleibung einer bestimmten Menge einer Schwerölfraction, z. B. von »Brightstock«, in ein solches Konzentrat hat einen günstigen Einfluß auf das Verhalten des Benzins, dem dieses Konzentrat zugesetzt wird, im Motor.

Der Anteil der den Konzentraten einverleibten Polyamine liegt innerhalb eines breiten Bereichs. Im allgemeinen sind Polyaminkonzentrationen von 3 bis 60 Gewichtsprozent sehr gut geeignet.

Das Beispiel erläutert die Erfindung.

#### Beispiel

4068 g Polyisobutyrylchlorid (Mgw. = 1250; Chlorgehalt = 2,9%) werden 7 Stunden mit 229,3 g Tetraäthylentamin (Stickstoffgehalt = 34,7%), 362 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 400 g Toluol auf 170°C erhitzt. Das Reaktionswasser wird in Form eines azeotrop mit Toluol siedenden Gemisches entfernt und nach der Kondensation vom flüssigen Toluol abgetrennt. Das dabei erhaltene Toluol wird in das Reaktionsgemisch zurückgeführt.

## a) Behandlung gemäß Stand der Technik

Nach dem Abkühlen werden 400 g Toluol und 2000 g n-Hexan zugesetzt und anschließend wird das Gemisch viermal mit 2 Liter eines Gemisches aus jeweils 1 Liter Wasser und Isopropanol gewaschen. Die dabei erhaltenen Polyaminlösungen werden in zwei gleiche Teile aufgetrennt.

Einer dieser Teile wird durch Abdampfen bei vermindertem Druck von den Lösungsmitteln (Toluol, Hexan und etwa verbliebenes Isopropanol und Wasser) befreit. Dabei erhält man 1856 g eines Produkts (Polyamin A; Vergleichsprodukt), das einen Chlorgehalt von 0,48%, einen Stickstoffgehalt von 1,24% und ein Molekulargewicht von 2320 aufweist.

## b) Behandlung gemäß Erfindung

Der andere Teil der vorgenannten Polyaminlösung wird zur Abtrennung der Gesamtheit an noch vorhandenem Wasser bei vermindertem Druck eingengt. Anschließend wird die eingengte Lösung mit 3500 g n-Hexan verdünnt und dann mit 1800 g wasserfreiem Methanol extrahiert. Nach der Schichtentrennung wird die untere Schicht mit 500 g n-Hexan verdünnt und dann mit 1000 g wasserfreiem Methanol extrahiert. Die letztere Arbeitsweise wird zweimal wiederholt. Nach der Entfernung der Lösungsmittel bei vermindertem Druck erhält man 1827 g eines Produkts (Polyamin B), das einen Chlorgehalt von 0,49%, einen Stickstoffgehalt von 1,21% und ein Molekulargewicht von 2720 aufweist.

## c) Prüfung der Polyamine A und B

Die Polyamine A und B werden dann einem Motortest unterworfen. Zu diesem Zweck werden sie in einer Konzentration von jeweils 2 Gewichtsprozent in einem Schmieröl mit hohem Viskositätsindex und einer Viskosität (60°C) von 160 Redwood-Sekunden gelöst. Dem Schmieröl, das aus einem Nahost-Rohöl gewonnen wurde, werden zusätzlich 3 Gewichtsprozent eines basischen Calciumalkylsalicylats und 0,4 Gewichtsprozent eines Zinkdialkylthiophosphats zugesetzt. Die zustoffsstoffhaltigen Schmieröle werden dann in einem Petter AVI-Dieselmotor, einem Gardner IL 2-Dieselmotor und einem CLR-Benzinmotor geprüft. Im Falle des Benzinmotors enthält das Schmieröl 0,7 Gewichtsprozent (anstatt 0,4 Gewichtsprozent) Zinkdialkylthiophosphat.

Die Prüfungen im Petter AVI-Dieselmotor werden gemäß IP-Norm 175/69 durchgeführt.

Beim Gardner IL 2-Dieselmotortest werden die Öle in einem Einzylindermotor geprüft, welcher bei konstanten Bedingungen, gemäß hoher Drehzahl und Belastung und konstanter Treibstoffzufuhr betrieben wird. Die Temperatur der oberen Kolbenringnut wird bei 260°C gehalten.

Beim CLR-Benzinmotortest, bei dem ein Einzylindermotor verwendet wird, werden die abgewanderten »MS Sequence VA«-Bedingungen angewendet, die aus einer 45minütigen Periode bei einer Drehzahl von 600 UpM, einer Kühlwassertemperatur von 52°C und einer Kurbelgehäusetemperatur von 38 bis 51°C und anschließend einer zweistündigen Periode bei einer Drehzahl von 1800 UpM, einer Kühlwassertemperatur von 52°C und einer Kurbelgehäusetemperatur von 71 bis 76°C bestehen. Dieser Prüfdurchgang wird fünfmal wiederholt, wonach der Motor 2 Stunden und 15 Minuten außer Betrieb gesetzt wird. Während dieser Zeitspanne wird Kühlwasser von 96°C in Umlauf gesetzt, und schließlich wird der Motor 8 Stunden lang bei stationären Bedingungen gehalten. Dieser 24stündige Zyklus wird 14 mal wiederholt.

Die Ergebnisse der vorgenannten Tests sind aus der Tabelle ersichtlich.

Tabelle

Zusatzstoff (Amin)	Petter AVI-Test lackartige Überzüge in den Kolbenringnuten*)	lackartige Überzüge am Kolbenboden*)	Gardner IL 2-Test mittlerer Wert von den Kolben- ringnuten, den Wänden und dem Kolbenrand*)	CLR-VA-Test Schlamm- bildung
A	7,9	8,5	6,80	28,7
B	8,9	8,8	7,38	33,5

\*) 10 = sauber

\*\*) 50 = sauber

Die in der Tabelle aufgeführten Werte zeigen, daß Schmieröle, welche das erfindungsgemäß gereinigte Amin B enthalten, der Motorverschmutzung besser entgegenwirken als Öle, die das Amin A (Vergleichsprodukt) enthalten.